

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013231459

WPI Acc No: 2000-403333/ 200035

XRAM Acc No: C00-122524

XRPX Acc No: N00-302000

**Etching of porous object involves de-aerating etching liquid and performing etching**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000133632	A	20000512	JP 98300597	A	19981022	200035 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98300597 A 19981022

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000133632	A		6	H01L-021/306	

Abstract (Basic): JP 2000133632 A

NOVELTY - An etching liquid is de-aerated and etching of a porous object is carried out.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for etching apparatus.

USE - The method is used for etching porous object which is single crystal semiconductor used in electronic device, insulator, integrated circuit.

ADVANTAGE - Etching of porous object is performed efficiently without the generation of air bubbles.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-133632

(P2000-133632A)

(43) 公開日 平成12年5月12日 (2000.5.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/306		H 0 1 L 21/306	B 4 K 0 5 7
C 2 3 F 1/08	1 0 1	C 2 3 F 1/08	1 0 1 5 F 0 4 3
H 0 1 L 21/308		H 0 1 L 21/308	B
		21/306	J

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-300597

(22) 出願日 平成10年10月22日 (1998.10.22)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 坂口 清文

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100065385

弁理士 山下 穰平

Fターム (参考) 4K057 WA19 WA20 WB06 WB20 WD03

WE02 WE07 WF10 WH01 WH10

WM03 WM15 WM19 WM20 WN01

5F043 AA09 AA40 BB01 BB28 DD30

EE03 EE05 EE09 EE22 EE24

EE25

(54) 【発明の名称】 多孔質体のエッチング方法及び多孔質体のエッチング装置

(57) 【要約】

【課題】 反応生成気体の発生量を抑制し、エッチングの均一化を図る。

【解決手段】 多孔質体をエッチング液中でエッチングするエッチング方法において、前記エッチング液を脱気処理しながら前記エッチングを行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質体をエッチング液中でエッチングするエッチング方法において、前記エッチング液を脱気処理しながら前記エッチングを行うことを特徴とする多孔質体のエッチング方法。

【請求項2】 前記エッチング液を大気から隔離することを特徴とする請求項1に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項3】 前記エッチング液を循環させて前記多孔質体に供給し、前記エッチング液の循環途中において脱気を行うことを特徴とする請求項1に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項4】 前記脱気は、中空系ガス透過膜によって構成される脱気モジュールにおいて該中空系内をポンプにより減圧状態にすることにより行うことを特徴とする請求項1又は請求項3に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項5】 前記脱気は、中空系ガス透過膜によって構成される脱気モジュールにおいて該中空系内を気体が存在しない超純水で満たすことにより行うことを特徴とする請求項1又は請求項3に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項6】 脱気される気体は化学反応において発生する反応副生物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかの請求項に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項7】 脱気される気体は、エッチング液に元々溶解している気体と、化学反応において発生する反応副生物と、であることを特徴とする請求項1～5のいずれかの請求項に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項8】 前記エッチングは、波動エネルギーを印加しながら行うことを特徴とする請求項1～5のいずれかの請求項に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項9】 前記波動エネルギーの印加は超音波の印加により行うことを特徴とする請求項8に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項10】 前記エッチング液の温度の揺らぎを±0.5℃以内に制御することを特徴とする請求項1～5のいずれかの請求項に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項11】 前記エッチング液はふっ酸系反応液であることを特徴とする請求項1～5のいずれかの請求項に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項12】 前記エッチング液中に界面活性剤を添加することを特徴とする請求項1～5のいずれかの請求項に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項13】 前記エッチング液は、ふっ酸と過酸化水素水との混合液であることを特徴とする請求項1～5のいずれかの請求項に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項14】 前記エッチング液は、ふっ酸と界面活

性剤との混合液であることを特徴とする請求項1～5のいずれかの請求項に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項15】 前記エッチング液は、ふっ酸と過酸化水素水と界面活性剤との混合液であることを特徴とする請求項1～5のいずれかの請求項に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項16】 前記界面活性剤は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールのいずれかであることを特徴とする請求項12、14、15のいずれかの請求項に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項17】 前記エッチング液中に、緩衝剤を添加することを特徴とする請求項1～5のいずれかの請求項に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項18】 前記緩衝剤は、弗化アンモニウムであることを特徴とする請求項17に記載の多孔質体のエッチング方法。

【請求項19】 少なくとも一部に多孔質面の表出した基体を保持するための保持手段と、該基体の多孔質部分をエッチングするエッチング液を入れるためのエッチング槽と、該エッチング液から気体の脱気を行うための脱気装置と、を有することを特徴とする多孔質体のエッチング装置。

【請求項20】 更に、エッチング液を循環させるための循環ラインを備えていることを特徴とする請求項19に記載の多孔質体のエッチング装置。

【請求項21】 前記脱気装置は、中空系ガス透過膜によって構成される脱気モジュールにおいて該中空系内をポンプにより減圧状態にするように構成されていることを特徴とする請求項19に記載の多孔質体のエッチング装置。

【請求項22】 前記脱気装置は、中空系ガス透過膜によって構成される脱気モジュールにおいて該中空系内を気体が存在しない超純水で満たすように構成されていることを特徴とする請求項19に記載の多孔質体のエッチング装置。

【請求項23】 前記脱気する気体は化学反応において発生する反応副生物であることを特徴とする請求項19に記載の多孔質体のエッチング装置。

【請求項24】 前記脱気する気体は、エッチング液に元々溶解している気体と、化学反応において発生する反応副生物と、であることを特徴とする請求項19に記載の多孔質体のエッチング装置。

【請求項25】 前記エッチング液の温度の揺らぎを±0.5℃以内に制御する温度制御装置が組み込まれていることを特徴とする請求項19に記載の多孔質体のエッチング装置。

【請求項26】 前記エッチング液に波動エネルギーを印加する手段を有することを特徴とする請求項19に記載の多孔質体のエッチング装置。

【請求項27】 前記波動エネルギーは超音波であるこ

とを特徴とする請求項26に記載の多孔質体のエッチング装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質体のエッチング方法及び多孔質体のエッチング装置に係わり、さらには、誘電体分離あるいは、絶縁物上の単結晶半導体、Si基板上の単結晶化合物半導体の作製、さらに単結晶半導体層に作成される電子デバイス、集積回路に適する半導体基板の作製のための多孔質体のエッチング方法及び多孔質体のエッチング装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】SOI技術の一つに、ウエハを貼り合わせてエピタキシャル層を移設する方法がある。この方法は、多孔質Si層上にエピタキシャル層を形成して、これを他の基板に貼り合せ、多孔質Siを除去すること、で、他の基板上にエピタキシャル層を移設する技術である。多孔質Siを除去するには、多孔質Siを研削により表出させてから多孔質Si層を特開平6-342784号公報に開示されているように選択的にエッチングすることで行うことができる。

【0003】上記のように、多孔質Siのエッチングは、SOIの作製工程の一部として利用されている。なお、特開平6-342784号公報では多孔質を溶液に浸すことでエッチングが行われていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】溶液中の化学反応において、化学反応の高効率化、高速化、均一化を阻害する現象として、反応生成物がある。反応に寄与する物質以外の物質が、その目的の反応によって生成されると、その反応生成物によって化学反応が阻害される。特に、エッチング工程での反応生成気体の場合、厄介なものとなる。すなわち、反応気体がエッチングされる部材の表面で生成されると、その気体が表面に付着してしまうとエッチングを阻害して、エッチングの均一性を劣化してしまう。付着しないまでも、反応気体が生成した瞬間には反応は多少なりとも阻害されるわけで、均一性を落とす原因になる。

【0005】反応気体の付着を防止するには、例えば特開平6-342784号公報に記載されているように、界面活性剤としてアルコールを添加したり、攪拌したりすればよい。

【0006】しかしこれでは、多孔質Siの様に実質的な反応表面積がおよそ $200\text{m}^2/\text{cm}^3$ も有る様な場合には、反応生成気体の発生量が尋常ではなく、エッチングのより均一化の妨げになる。

【0007】

【課題を解決するための手段および作用】本発明の多孔質体のエッチング方法は、多孔質体をエッチング液中でエッチングするエッチング方法において、前記エッチ

ング液を脱気処理しながら前記エッチングを行うことを特徴とする。

【0008】本発明の多孔質体のエッチング装置は、少なくとも一部に多孔質面の表出した基体を保持するための保持手段と、該基体の多孔質部分をエッチングするエッチング液を入れるためのエッチング槽と、該エッチング液から気体の脱気を行うための脱気装置と、を有することを特徴とする。

【0009】ここで、多孔質体とは、基体の一部又は全部が多孔質である基体をいい、表面側に多孔質層を有する基体、多孔質層の側面のみが露出している基体等を含むものである。

【0010】本発明によれば、溶解している気体の濃度を夫々飽和溶解度より低い値、具体的にはその $1/10$ 以下に制御できる。さらに、絶対値としては、溶解している気体の濃度を夫々 $2\text{ppm}$ 以下に抑制することもできる。

【0011】これにより、反応表面近傍において局所的に気体となる物質が多量に発生しても速やかにエッチング液に溶け込み泡の発生が抑制される。

【0012】反応表面や液/気体界面付近では、それぞれ反応生成気体やその大気から液中へ気体が溶解してその付近は溶液を脱気しても飽和溶解度に達しやすい。反応生成物は液中へ溶解できずに気泡となり表面に付着することになる。従って全体を飽和溶解度からかなり低い状態にしないと局所的な気体の溶解を許容できなくなる。

【0013】気体は、例えば $\text{SiF}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ のように化学反応において発生する反応副生物である場合、エッチング液に元々溶解している気体成分と化学反応において新たに発生する反応副生物成分とからなる場合がある。この場合には、エッチング工程前に予め脱気して元々溶解している気体を除去しておくことが望ましい。

【0014】またエッチング槽内のエッチング液を大気から隔離することが好ましい。これは大気中から溶液への気体の溶解するのを防止するためである。

【0015】多孔質Siの選択エッチングには、半導体プロセス上、以下に示すようなエッチング液が好ましい。すなわち、エッチング液はふっ酸系反応液、ふっ酸系反応液と界面活性剤を添加した混合液、ふっ酸と界面活性剤との混合液、ふっ酸と過酸化水素水との混合液、ふっ酸と硝酸と界面活性剤との混合液、ふっ酸と過酸化水素水と界面活性剤等である。

【0016】界面活性剤は、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールが挙げられる。

【0017】またエッチング液中には、PHを調整し、エッチング速度の変動を抑える為に、緩衝剤を添加することが好ましい。緩衝剤は、例えば、弗化アンモニウムが挙げられる。

【0018】またエッチング液は、エッチング槽外部に

循環させ、循環途中において脱気を行うことが好ましい。反応生成物は発生と同時に反応表面から除去されることが有効である。このためエッチング溶液を循環しておくことにより、反応生成物をエッチングに作用しない領域へ効率よく排除することができる。

【0019】脱気は、以下のような方法のどれを用いても構わない。脱気は、中空糸ガス透過膜によって構成される脱気モジュールにおいて該中空糸内をポンプにより減圧状態にすることにより行う方法、中空糸ガス透過膜によって構成される脱気モジュールにおいて該中空糸内を気体が存在しない超純水で満たすことにより行う方法等である。

【0020】また、エッチング液の温度の揺らぎを±0.5℃以内に制御することによって、更にエッチングの均一性や再現性を向上できる。

【0021】エッチング液の温度のゆらぎは、  
・面内のエッチングばらつき  
・基板間のエッチング時間ばらつき  
につながる。市販の温調器により±0.5℃は十分調整できる範囲内である。

【0022】以下、本発明の作用について説明する。

【0023】本発明によれば、エッチング溶液中に溶解している気体の濃度をエッチング中脱気して、飽和溶解度より低い値に制御しながら多孔質Siのエッチングを行うため、反応生成物の気体が気泡となり多孔質表面上に付着しなくなるためエッチング速度の劣化がなくなり、また、均一性の劣化もなくなる。

【0024】また本発明によれば、脱気により、気泡の発生が無くなり、超音波の伝達効率が向上し、超音波を有効にウエハに印加できる。また、同じ効力を低パワーの超音波で得ることができるので、超音波の寿命を延ばしたり、あるいは超音波自体の規模を最初から小さくできる。

【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を用いて詳細に説明する。

【0026】【実施例1】図1に本発明の多孔質エッチング装置の一実施例の構成図を示す。図1に示すように、エッチング処理槽101には、エッチング液113が満たされ、この中にその表面が多孔質層を有する基体（被処理体）、ここでは多孔質層の表出したウエハ104を入れて多孔質のエッチングを行う。エッチング処理槽101の4辺にはオーバーフロー槽102を設けることが好ましい。

【0027】また、エッチング処理槽101は密閉式のふた103で外部の大気から隔離されている。ここには図示しないが、もちろんウエハ104やあるいはウエハ保持具105を取出す際には、密閉のふた103は開くことができる。ウエハ保持具105と循環供給口107とは整流板106で大まかに分離されており、供給され

るエッチング液113は、整流板106を通して、ウエハ104に供給される。整流板106は多数のウエハ104に均一にエッチング液113が供給される様に、整流孔が設けられている。

【0028】エッチング液113は、エッチング槽101からオーバーフローしてオーバーフロー槽102に流れ、そこから循環用ポンプ109で循環ライン108を通して再度供給される。循環ライン108の途中には、エッチング液の温度調整用の冷熱器111があり、エッチング液温は例えば±0.5℃のほぼ一定に保たれ、エッチングの均一性を高める。溶解度、温度を測定し、その温度での飽和溶解度から現溶解度が決めた設定値（例えば1/10）より低いか高いかをフィードバックし、高ければ脱気装置を動かし、低ければ止める、という様な自動制御を行うことも好ましいものである。さらに、薬液用フィルター112によりエッチング液内のパーティクルの除去に有効に作用する。

【0029】エッチング処理槽101は超音波槽114内に配置されており、超音波槽114内の超音波振動子115からの超音波エネルギーを超音波槽114内の伝達媒体116（通常は水）を通じてエッチング処理槽101からエッチング液113、このエッチング液からウエハ104へと伝達される。ここには示さないが、超音波槽114内の伝達媒体116（通常は水）を脱気しておくことで超音波の伝達効率が向上する。

【0030】また、ウエハ104を回転あるいは揺動させる機構を配していると循環エッチング液のウエハ面内、ウエハ間への供給のされる程度が均一化されることになる。

【0031】脱気装置110は、循環ライン108の途中に配置され、ここで、エッチング液中の溶存ガスを除去する。溶存ガスとしてはSiF<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等が挙げられる。

【0032】多孔質層の表出したウエハはウエハ保持具105（一般的には、ウエハキャリア）にセットされ、エッチング液113内に沈められ、エッチングが行われる。

【0033】脱気装置110の詳細は、図2に示す様である。エッチング液は入り口301から配水管302へ注入され、中央の配水管から外へしみ出し中空糸303の隙間を通して集水管304に集まり、出口305から排出される。この間に中空糸内へエッチング液に溶存している気体が移動し、脱気が行われる。中空糸内は、真空ポンプで306真空口から真空に排気されている場合や、気体が存在しない超純水を307から306へ通しておく場合がある。

【0034】多孔質Siは単結晶Siを陽極化成することによって作成した。その条件を以下に示す。なお、陽極化成によって形成する多孔質Siの出発材料は、単結晶Siに限定されるものではなく、他の結晶構造のSi

でも可能である。

電流密度:  $7 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2}\text{)}$

陽極化成溶液:  $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 1$

時間: 2 (時間)

多孔質Siの厚み:  $120 \text{ (}\mu\text{m)}$

ウエハの断面は、図3(a)のようになる。

【0036】この、ウエハを上記説明した装置により多孔質Si層のみエッチングした。

【0037】エッチング液は、ふっ酸と過酸化水素水との混合液、ふっ酸と界面活性剤との混合液、ふっ酸と過酸化水素水と界面活性剤との混合液である。

【0038】界面活性剤は、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコールである。

【0039】エッチング液中に、緩衝剤を添加してもよい。緩衝剤は、例えば酢酸アンモニウムである。

【0040】エッチング中にエッチング表面からの気泡の発生はほとんど無く、エッチングは均一に行われた。脱気しない場合に4時間程度のエッチング時間が、脱気をすると3時間程度で多孔質Siはすべて選択的にエッチング除去され、多孔質Si層402が除去されたウエハ401を得た(図3(b))。

【0041】エッチング中に25kHz程度の超音波を

電流密度:  $30 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2}\text{)}$

陽極化成溶液:  $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 1$

時間: 2 (時間)

多孔質Siの厚み:  $400 \text{ (}\mu\text{m)}$

ワックスの場合は、除去しておく。ウエハの断面は、図4(a)のようになる。図中、501は単結晶Siウエハ、502は多孔質領域を示す。この、ウエハを上記説明した装置により多孔質Si層のみエッチングした。

【0045】エッチング液は、ふっ酸と過酸化水素水との混合液、ふっ酸と界面活性剤との混合液、ふっ酸と過酸化水素水と界面活性剤との混合液である。

【0046】界面活性剤は、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコールである。

【0047】エッチング液中に、緩衝剤を添加してもよい。緩衝剤は、例えば酢酸アンモニウムである。

【0048】エッチング中にエッチング表面からの気泡の発生はほとんど無く、エッチングは均一に行われた。

【0049】5時間程度で多孔質Siはすべて選択的にエッチング除去され、単結晶Si基板をくり貫くことができた(図4(b))。

【0050】エッチング中に25kHz程度の超音波を印加しておくことでエッチング完了までの時間が速くなった。

【0051】脱気すべき気体はSiのエッチングの場合、少なくとも $\text{SiF}_4$ であり、更に $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 等も脱気することがより好ましい。

【0052】以上説明した各実施例において、多孔質物質としては多孔質Siを取りあげたが、多孔質構造が可

【0035】

印加しておくことでエッチング完了までの時間が速くなった。

【0042】界面活性剤を入れない場合、多孔質Si表面に泡が大量に付着し、脱離するのがなかなか難しくなる(結果としてエッチングむらになる)が、脱気することにより、反応生成物等が泡になりにくく、エッチングむらがなくなり、その速度も速くなり、時間が2/3になった。

【0043】 $120 \mu\text{m}$ の多孔質層をエッチングする為に必要な時間は、脱気した状態で、 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ で3時間、 $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ で30分、 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{アルコール}$ (エタノール20%)で4時間であった。

【0044】[実施例2]単結晶Siウエハの表面の一部を残して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ あるいは耐ふっ酸性ワックス(例えば、アビエゾンワックス)でマスクした。その後、表面から陽極化成を行う。条件は、

能な物質であればその他の材料であっても本発明を適用することができる。

【0053】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、多孔質体のエッチング中の反応生成気体の気泡をほとんど発生させずに除去することが可能になり、エッチングの効率化と均一化が可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のエッチング装置を説明するための模式的断面図である。

【図2】本発明のエッチング装置に用いる脱気装置を説明するための模式的断面図である。

【図3】本発明の第1の実施例を説明するための模式的断面図である。

【図4】本発明の第2の実施例を説明するための模式的断面図である。

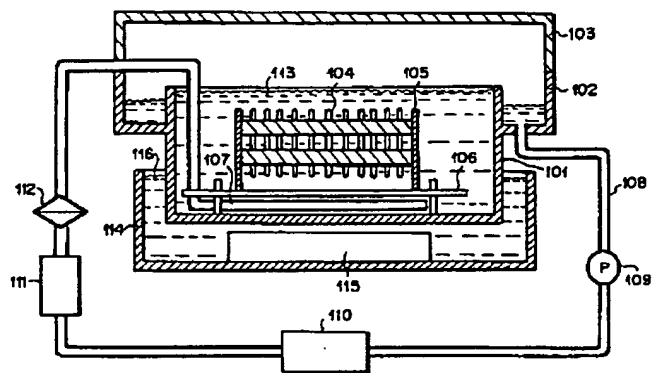
【符号の説明】

- 101 エッチング槽
- 102 オーバーフロー槽
- 103 密閉のふた
- 104 多孔質層の表出したウエハ
- 105 ウエハ保持具(キャリア)
- 106 整流板
- 107 循環供給口

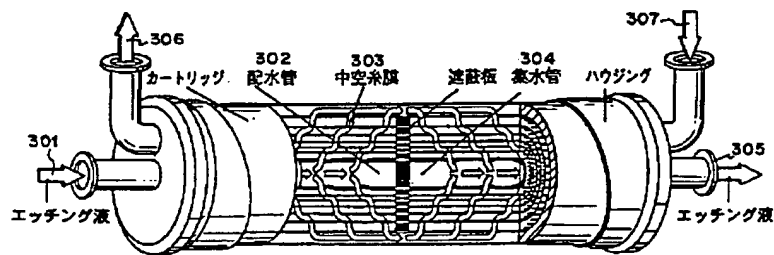
108 循環ライン  
109 循環用ポンプ  
110 脱気装置  
111 冷熱器  
112 薬液フィルター  
113 エッチング液  
114 超音波槽  
115 超音波振動子  
116 超音波伝達媒体  
210 脱気用ポンプ  
301 エッチング液入口

302 配水管  
303 中空糸  
304 集水管  
305 エッチング液出口  
306 真空口／純水出口  
307 純水入口  
401 Si基板  
402 多孔質層  
501 Si基板  
502 多孔質領域

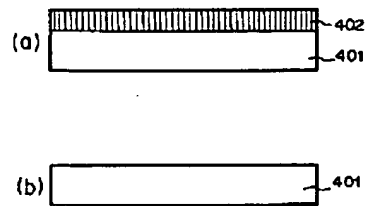
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

